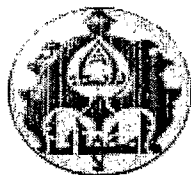


۱۲۱/۱۲۱
۱۲۱/۱۲۱

شاهزاده

۱۲۱-۱۲۱



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش تجزیه

مطالعه‌ی اسپکتروفتومتری کمپلکس انتقال بار C222 و تتراسیانواتیلن (TCNE) در

حلال‌های دی، تری و تتراکلرومتان

استاد راهنما:

دکتر علیرضا فیروز

استاد مشاور:

دکتر ابوالفضل سمنانی

پژوهشگر:

لیلا کاشفی خیرآبادی

شهریور ماه ۱۳۸۷

۱۳۸۷ / ۹ / ۲۳

۱۰۸۰۵۰

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه اصفهان است.



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش شیمی تجزیه

خانم لیلا کاشفی خیرآبادی

تحت عنوان:

مطالعه‌ی اسپکتروفتومتری کمپلکس انتقال بار C222 و تتراسیانواتیلن (TCNE) در
حلال‌های دی، تری و تترا کلرومتان

در تاریخ ۱۳۸۷/۰۶/۲۷ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه‌ی عالی به تصویب نهایی رسید.

با مرتبه‌ی علمی استادیار امضاء

۱- استاد راهنمای پایان‌نامه: دکتر علی‌رضا فیروز

با مرتبه‌ی علمی دانشیار امضاء

۲- استاد مشاور پایان‌نامه: دکتر ابوالفضل سمنانی

با مرتبه‌ی علمی استاد امضاء

۳- استاد داور داخل گروه: دکتر محمد کاظم امینی

با مرتبه‌ی علمی استاد امضاء

۴- استاد داور خارج از گروه: دکتر علی‌رضا فخاری زواره

امضای مدیر گروه

دکتر ولی اله میرخانی

سپاس پروردگار را که بر من منت نهاد تا از سرچشمه علم و معرفت توشه‌ای بر گیرم. سپاس خدای را به هر چه که او را گرامی‌ترین آفریدگانش و پسندیده‌ترین ستایش‌کنندگانش ستوده‌اند. سپاسی که بر سپاس‌های دیگر برتری داشته باشد مانند برتری او بر همه آفریدگانش. امیدوارم مرا در ادامه راهم که همانا تحصیل معرفت بیشتر و خدمت به خلق اوست یاری نماید. باشد که مقبول درگاهش واقع شود.

در این قسمت از تمامی عزیزانی که در تحقق این امر مرا یاری نمودند سپاس‌گزاری می‌نمایم.

در آغاز بر خود لازم می‌دانم از استاد عزیز و بزرگوام جناب آقای دکتر علیرضا فیروز به پاس راهنمایی‌ها و محبت‌های بی‌دریغ‌شان صمیمانه تشکر کنم و از این‌که افتخار شاگردی در محضر ایشان را یافته‌ام بسیار خرسندم.

از استاد مشاور ارجمندم جناب آقای دکتر ابوالفضل سمنانی به خاطر قبول زحمت مشاوره این پایان‌نامه سپاس‌گزارم.

از اساتید داور محترم آقایان دکتر علیرضا فخاری زواره و دکتر محمدکاظم امینی به خاطر زحمت داوری و مطالعه این پایان‌نامه و ارائه نظرات سودمند نهایت سپاس‌گزاری را دارم.

از مدیریت محترم گروه شیمی جناب آقای دکتر ولی‌اله میرخانی و تمامی پرسنل گروه که در طول انجام این پروژه مرا همراهی کردند بسیار متشکرم.

هم‌چنین خداوند را شاکرم که در این دوره کوتاه از همراهی دوستانی بهره بردم که معنای واقعی دوستی را از آنان آموختم. از هم‌کلاسی‌ها و دوستان مهربانم خانم‌ها زهرا نصری، زهرا همتیان، فاطمه طاهری و سمیه کاخکی که زیباترین روزهای جوانیم با یادآوری طنین خنده‌هایشان رنگ و بو گرفته است به پاس همه محبت‌ها و کمک‌هایشان سپاس‌گزارم.

از رزیتای با وفا و مهربانم که نسیم محبتش همواره در سال‌های طولانی به دوستی‌مان طراوت بخشیده است قدردانی می‌کنم.

در نهایت برای تمامی عزیزانی که حتی سهمی کوچک در موفقیت من داشتند آرزوی سلامتی و موفقیت روزافزون دارم.

لیلا کاشفی

شهریور ماه ۱۳۸۷

به پاس تعبیر عظیم و انسان‌شان

از کلمه «دوستی»

به پاس حافظه سرشارشان

که در این برهوت بدگمانی و شک

چون شب چراغی می‌دخند و روح را از تنهایی و ناامیدی رهایی می‌دهد

و گرمای امید بخششان

که در این سردترین روزگار ان

نماوری را تخته می‌کند

به پاس قلب‌های بزرگی که فریادس است

و سرگردانی و ترس

در پناهشان به «شجاعت» می‌گراید

به پاس محبت بی‌دینگی که فروکش نمی‌کند

و انسانیتی که در نبرد با ظلمت از یاد نمی‌آید

این مجموعه به وجود بی‌کران دوستاره زندگیم،

پدر و مادر ارجمندم تقدیم می‌گردد.

تقدیم به:

خواهران و برادران عزیزم

که همواره پشت گرمی و حمایتشان مایه مباهاتم بوده است

و وجودم لبریز از عشق به آن‌هاست

وتقدیم به:

آنان که دلہایشان آکنده از محبت و صفاست و من دوستان دارم

چکیده

یک مطالعه اسپکتروفتومتری با تمرکز بر برهمکنش بین ۴ و ۷ و ۱۳ و ۱۶ و ۲۱ و ۲۴- هگزاکسا- ۱۰ و ۱- دی آزا- بیسیکلو [۸،۸،۸] هگزاکسان (کریپتند [۲،۲،۲]) به عنوان دهنده 1 و تراسیانواتیلن به عنوان پذیرنده π در حلال‌های دی، تری و تتراکلرومتان در دماهای مختلف انجام پذیرفته است. با توجه به بررسی‌های انجام گرفته محل‌های فعال واکنش در C222 نیتروژن‌ها می‌باشند و اکسیژن‌ها دخالتی در واکنش تشکیل کمپلکس ندارند. نتایج روش‌های نسبت مولی و تغییرات پیوسته تشکیل یک کمپلکس انتقال بار ۱:۱ را طی یک واکنش تعادلی در کلیه حلال‌ها و دماها نشان می‌دهد. ضرایب جذب مولی و ثابت‌های پایداری در دماهای مختلف از برازش کامپیوتری داده‌های جذب- نسبت مولی در محیط نرم افزاری MATLAB محاسبه شدند. نتایج نشان می‌دهد که در حلال‌های مختلف ضرایب جذب مولی به ترتیب دی‌کلرومتان < تری‌کلرومتان < تتراکلرومتان افزایش می‌یابد، که مطابق با قطبیت نسبی حلال‌ها می‌باشد. ثابت‌های پایداری کمپلکس‌ها با افزایش دما کاهش می‌یابد و در حلال‌های مختلف ثابت پایداری کمپلکس‌ها به ترتیب تری‌کلرومتان < دی‌کلرومتان < تتراکلرومتان افزایش می‌یابد. مقادیر ΔH^0 و ΔS^0 به ترتیب در هر سه حلال و در دماهای مختلف توسط روش وانت- هوف به دست آمد. داده‌های به دست آمده نشان می‌دهد که آنتالپی تشکیل کلیه کمپلکس‌ها مساعد و آنتروپی تشکیل کمپلکس‌ها به استثنای کلروفرم در بقیه حلال‌ها نامساعد می‌باشد. لازم به توضیح است که پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی را در تغییرات آنتروپی ایفا می‌نمایند. نتایج سینتیکی یک واکنش مرتبه دوم را که نسبت به هر کدام از واکنشگرها مرتبه اول می‌باشد، نشان می‌دهد. داده‌های حاصل از مطالعات سینتیکی نشان می‌دهند که در کلیه موارد قبل از اولین اندازه‌گیری ممکن توسط دستگاه‌های موجود، حدود ۵۰ درصد واکنش کامل می‌گردد و از آن‌جا که برای اندازه‌گیری پارامترهای سینتیکی داده‌های مربوط به ۱ تا ۵ درصد ابتدای واکنش مورد ارزیابی قرار می‌گیرند، بنابراین محاسبه و اندازه‌گیری دقیق ثابت‌های سرعت و انرژی‌های فعال‌سازی با امکانات موجود میسر نیست. با وجود این بررسی‌های کیفی نشان می‌دهد که حلال در سرعت واکنش‌ها مؤثر بوده و انرژی فعال‌سازی و ثابت‌های سرعت در حلال‌های مختلف متفاوت است که این روند به شدت تشکیل پیوندهای هیدروژنی وابسته است. مقایسه طیف‌های مادون قرمز کمپلکس با دهنده و پذیرنده آزاد حاکی از کاهش آزادی حرکت گروه‌های CH_2 در حین کمپلکس شدن می‌باشد. در کلیه موارد نتایج هدایت‌سنجی عدم تشکیل یون آزاد در محیط را نشان می‌دهد.

کلید واژه‌ها: اسپکتروفتومتری، کمپلکس انتقال بار، C222، TCNE.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه و تئوری
۱-۱-۱	تاریخچه.....
۲-۱-۱	ترکیبات کمپلکس.....
۱-۲-۱	ساختار کمپلکس ها.....
۳-۱	فرآیند تشکیل کمپلکس بین ملکول های خنثی و ماکروسیکل های مختلف.....
۱-۳-۱	برهمکنش با لیگاندهای ماکروسیکل.....
۴-۱	عوامل مؤثر بر پایداری و گرینش پذیری.....
۱-۴-۱	پارامترهای گونه دهنده (لیگاند).....
۱-۴-۱-۱	نوع اتم دهنده.....
۲-۴-۱-۱	مکان های پیوندی لیگاند.....
۳-۴-۱	تعداد اتم دهنده.....
۴-۴-۱	آرایش اتم های دهنده.....
۵-۴-۱	اندازه ی حفره و شکل آن.....
۶-۴-۱	تعداد و نوع حلقه (ساختار لیگاند).....
۷-۴-۱	انعطاف پذیری و سختی مربوط به صورت بندی لیگاند.....
۲-۴-۱	پارامترهای گونه ی پذیرنده.....
۵-۱	تعیین تجربی ثابت های پایداری کمپلکس ها.....
۶-۱	بررسی های ترمودینامیکی کمپلکس های تشکیل شده.....
۷-۱	سرعت برهمکنش ملکول خنثی- درشت حلقه.....
۸-۱	کاربردهای کمپلکس های تشکیل شده.....
۹-۱	کریپتندها و سنتز آن ها.....
۱۰-۱	حلال های ناآبی.....
۱-۱۰-۱	برهمکنش های بین حلال و حل شونده.....
۲-۱۰-۱	قدرت دهنده گی و پذیرندگی حلال ها.....
۱۱-۱	مروری بر تحقیقات انجام شده.....

۳۴	۱۲-۱- هدف از انجام این تحقیق.....
	فصل دوم: بخش تجربی
۳۵	۱-۲- حلال ها و مواد شیمیایی.....
۳۵	۱-۱-۲- حلال ها.....
۳۶	۱-۱-۱-۲- دی کلرومتان.....
۳۶	۲-۱-۱-۲- تری کلرومتان.....
۳۷	۳-۱-۱-۲- تتراکلرومتان.....
۳۷	۲-۱-۲- مواد شیمیایی.....
۳۷	۱-۲-۱-۲- کریپتند C222.....
۳۸	۲-۲-۱-۲- تتراسیانواتیلن.....
۳۹	۲-۲- دستگاه ها.....
۳۹	۱-۲-۲- دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis.....
۳۹	۲-۲-۲- دستگاه هدایت سنج.....
۳۹	۳-۲-۲- دستگاه IR.....
۳۹	۳-۲- روش ها.....
۳۹	۱-۳-۲- روش نسبت مولی.....
۴۲	۲-۳-۲- روش تغییرات پیوسته.....
۴۳	۴-۲- محلول سازی.....
۴۳	۱-۴-۲- ساخت محلول های تتراسیانواتیلن.....
۴۳	۱-۱-۴-۲- خالص سازی.....
۴۴	۲-۱-۴-۲- ساخت محلول مادر TCNE.....
۴۵	۲-۴-۲- ساخت محلول مادر C222.....
۴۵	۵-۲- روش کار.....
۴۷	۶-۲- روش کار هدایت سنجی.....
۴۷	۷-۲- طیف های مادون قرمز.....

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۴۸	۱-۳- بررسی‌های طیفی
۴۹	۱-۱-۳- بررسی‌های طیفی در حلال دی‌کلرومتان
۵۰	۲-۱-۳- بررسی‌های طیفی در حلال تری‌کلرومتان
۵۰	۳-۱-۳- بررسی‌های طیفی در حلال تتراکلرومتان
۵۲	۲-۳- تعیین مرکز فعال واکنش در C222
۵۲	۳-۳- تعیین استوکیومتری
۵۲	۱-۳-۳- تعیین استوکیومتری در حلال دی‌کلرومتان
۵۷	۲-۳-۳- تعیین استوکیومتری در حلال تری‌کلرومتان
۶۱	۳-۳-۳- تعیین استوکیومتری در حلال تتراکلرومتان
۶۵	۴-۳- بررسی‌های ترمودینامیکی
۶۵	۱-۴-۳- بررسی‌های ترمودینامیکی در حلال دی‌کلرومتان
۶۷	۲-۴-۳- بررسی‌های ترمودینامیکی در حلال تری‌کلرومتان
۶۹	۳-۴-۳- بررسی‌های ترمودینامیکی در حلال تتراکلرومتان
۷۱	۵-۳- مقایسه نتایج ترمودینامیکی و ضرایب جذب مولی در حلال‌های مختلف
۷۴	۶-۳- مطالعات سینتیکی
۷۴	۱-۶-۳- تعیین درجه واکنش
۷۷	۲-۶-۳- بررسی سرعت واکنش و پارامترهای مؤثر بر آن
۷۸	۳- ۷ بررسی‌های هدایت‌سنجی
۷۸	۳- ۸ طیف‌های مادون قرمز
۸۰	۳- ۱۰ نتیجه‌گیری نهایی
۸۱	مراجع

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲	شکل (۱-۱): ساختار ملکولی دی بنزو-۱۸-کراون-۶.....
۳	شکل (۲-۱): ساختار ملکولی کریپتند [۲.۲.۲].....
۸	شکل (۳-۱): ساختار ملکولی دی‌سیکلوهگزیل-۱۸-کراون-۶.....
۸	شکل (۴-۱): ساختار ملکولی ۱۸-کراون-۶.....
۸	شکل (۵-۱): ساختار ملکولی ۱۰و ۱-دی‌سولفورو-۱۸-کراون-۶.....
۱۱	شکل (۶-۱): یک نمونه از اسفراندها (Spher-18C3).....
۱۲	شکل (۷-۱): ساختار ملکولی کریپتند ۳.۷۰.....
۱۶	شکل (۸-۱): ساختار ملکولی بنزو-۱۸-کراون-۶.....
۳۸	شکل (۱-۲): ساختار مولکولی تتراسیانواتیلین.....
۴۱	شکل (۲-۲): منحنی نسبت مولی برای یک کمپلکس ۱:۱ (الف) و یک کمپلکس ۲:۱ (ب).....
۴۳	شکل (۳-۲): منحنی تغییرات پیوسته برای یک کمپلکس ۱:۲.....
۴۹	شکل (۱-۳): طیف‌های UV-Vis. محلول‌های با غلظت تجزیه‌ای ثابت $۲/۰ \times ۱۰^{-۴}$ مولار C222 و غلظت‌های تجزیه‌ای متفاوت TCNE در حلال دی‌کلرومتان و در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد.....
۵۰	شکل (۲-۳): طیف‌های UV-Vis. محلول‌هایی با غلظت تجزیه‌ای ثابت $۱/۰ \times ۱۰^{-۴}$ مولار C222 و غلظت‌های تجزیه‌ای مختلف TCNE در حلال تری‌کلرومتان و در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد.....
۵۱	شکل (۳-۳): طیف‌های UV-Vis. محلول‌های با غلظت تجزیه‌ای ثابت $۱/۵ \times ۱۰^{-۴}$ مولار C222 و غلظت‌های تجزیه‌ای مختلف TCNE در حلال تتراکلرومتان و در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد.....
۵۲	شکل (۴-۳): ساختار ملکولی ۱۸-کراون-۶.....

- شکل (۵-۳): تغییرات جذب نسبت به زمان برای محلول $1/0 \times 10^{-2}$ مولار TCNE و $1/0 \times 10^{-4}$ مولار C222 در حلال دی کلرو متان و در دماهای مختلف..... ۵۳
- شکل (۶-۳): منحنی‌های جذب- نسبت مولی برای محلول‌های $1/0 \times 10^{-4}$ مولار C222 و غلظت‌های متفاوت TCNE در حلال دی کلرومتان در دماهای مختلف..... ۵۶
- شکل (۷-۳): منحنی‌های جاب در دمای ۵ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد در حلال دی کلرومتان..... ۵۶
- شکل (۸-۳): تغییرات جذب نسبت به زمان برای محلول $1/0 \times 10^{-4}$ مولار C222 و $1/0 \times 10^{-2}$ مولار TCNE در دماهای مختلف و در حلال تری کلرومتان..... ۵۷
- شکل (۹-۳): منحنی‌های جذب- نسبت مولی برای محلول‌های $2/5 \times 10^{-4}$ مولار C222 و غلظت‌های متفاوت TCNE در حلال تری کلرومتان در دماهای مختلف..... ۶۰
- شکل (۱۰-۳): منحنی‌های جاب در دمای ۵ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد و در حلال تری کلرومتان..... ۶۰
- شکل (۱۱-۳): تغییرات جذب نسبت به زمان برای محلول $1/0 \times 10^{-4}$ مولار C222 و $1/0 \times 10^{-2}$ مولار TCNE در دماهای مختلف و در حلال تتراکلرومتان..... ۶۱
- شکل (۱۲-۳): منحنی‌های جذب- نسبت مولی برای محلول‌های $2/0 \times 10^{-4}$ مولار C222 و غلظت‌های متفاوت TCNE در حلال تتراکلرومتان در دماهای مختلف..... ۶۴
- شکل (۱۳-۳): منحنی‌های جاب در دماهای ۵ و ۲۰ درجه سانتی‌گراد و در حلال تتراکلرومتان..... ۶۴
- شکل (۱۴-۳): برازش غیرخطی داده‌های جذب- نسبت مولی در دماهای مختلف مربوط به حلال دی کلرومتان..... ۶۶
- شکل (۱۵-۳): نحوه محاسبه ثابت پایداری با استفاده از منحنی جاب..... ۶۶
- شکل (۱۶-۳): ترسیم لگاریتم K_T به صورت تابعی از $1/T$ مربوط به حلال دی کلرومتان..... ۶۷
- شکل (۱۷-۳): برازش غیرخطی داده‌های جذب- نسبت مولی در دماهای مختلف مربوط به حلال تری کلرومتان..... ۶۸
- شکل (۱۸-۳): ترسیم لگاریتم K_T به صورت تابعی از $1/T$ مربوط به حلال تری کلرومتان..... ۶۹

- شکل (۳-۱۹): برازش غیرخطی داده‌های جذب- نسبت مولی در دماهای مختلف مربوط به حلال
تتراکلرومتان..... ۷۰
- شکل (۳-۲۰): ترسیم لگاریتم K_f به صورت تابعی از $1/T$ مربوط به حلال تتراکلرومتان..... ۷۱
- شکل (۳-۲۱): طیف مادون قرمز TCNE (...), C222 (---) و کمپلکس ۱:۱ (—)..... ۷۹

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- تمایل دسته‌ای از هتروکریپتندها برای برخی یون‌های فلزی.....	۱۳
جدول ۲-۱- تأثیر ثابت دی‌الکتریک و شعاع یونی بر انرژی حلال‌پوشی یون‌ها.....	۲۵
جدول ۳-۱- عدد دهنده‌گی ($DN\ SbCl_5$) و ثابت دی‌الکتریک (D) برخی از حلال‌ها.....	۲۷
جدول ۱-۳- داده‌های جذب- نسبت مولی برای محلول‌های با غلظت $1/0 \times 10^{-4}$ مولار C222 و غلظت‌های متفاوت TCNE در دماهای مختلف و در حلال دی‌کلرومتان.....	۵۴
جدول ۲-۳- داده‌های روش جاب (تغییرات پیوسته) در حلال دی‌کلرومتان و در دماهای مختلف.....	۵۵
جدول ۳-۳- داده‌های جذب- نسبت مولی برای محلول‌های با غلظت $2/5 \times 10^{-4}$ مولار C222 و غلظت‌های متفاوت TCNE در دماهای مختلف و در حلال تری‌کلرومتان.....	۵۸
جدول ۴-۳- داده‌های روش جاب (تغییرات پیوسته) در حلال تری‌کلرومتان و در دماهای مختلف.....	۵۹
جدول ۵-۳- داده‌های جذب- نسبت مولی برای محلول‌های با غلظت $2/0 \times 10^{-4}$ مولار C222 و غلظت‌های متفاوت TCNE در دماهای مختلف و در حلال تتراکلرومتان.....	۶۲
جدول ۶-۳- داده‌های روش جاب (تغییرات پیوسته) در حلال تتراکلرومتان و در دماهای مختلف.....	۶۳
جدول ۷-۳- لگاریتم ثابت‌های پایداری محاسبه شده از روش‌های جاب و نسبت مولی و مقادیر ضرایب جذب مولی محاسبه شده از داده‌های نسبت مولی؛ مربوط به حلال دی‌کلرومتان.....	۶۷
جدول ۸-۳- لگاریتم ثابت‌های پایداری محاسبه شده از روش‌های جاب و نسبت مولی و مقادیر ضرایب جذب مولی محاسبه شده از داده‌های نسبت مولی؛ مربوط به حلال تری‌کلرومتان.....	۶۸
جدول ۹-۳- لگاریتم ثابت‌های پایداری محاسبه شده از روش‌های جاب و نسبت مولی و مقادیر ضرایب جذب مولی محاسبه شده از داده‌های نسبت مولی؛ مربوط به حلال تتراکلرومتان.....	۷۰
جدول ۱۰-۳- ثابت‌های تعادل و ضرایب جذب مولی در دماهای مختلف همراه با پارامترهای ترمودینامیکی مربوط به آن.....	۷۱

عنوان

صفحه

جدول ۱۱-۳- تعیین درجه واکنش نسبت به TCNE در حلال دی کلرومتان.....	۷۵
جدول ۱۲-۳- تعیین درجه واکنش نسبت به C222 در حلال دی کلرومتان.....	۷۵
جدول ۱۳-۳- تعیین درجه واکنش نسبت به TCNE در حلال تری کلرومتان.....	۷۶
جدول ۱۴-۳- تعیین درجه واکنش نسبت به C222 در حلال تری کلرومتان.....	۷۶
جدول ۱۵-۳- تعیین درجه واکنش نسبت به TCNE در حلال تتراکلرومتان.....	۷۷
جدول ۱۶-۳- تعیین درجه واکنش نسبت به C222 در حلال تتراکلرومتان.....	۷۷

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- تاریخچه

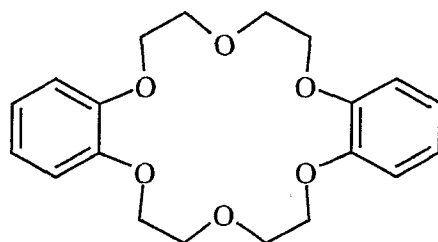
نخستین پلی اترهای درشت حلقه در سال ۱۹۳۷ توسط لوتر اینگاس^۱ که مطالعات زیادی روی ترکیبات با حلقه‌های درشت و متوسط داشت گزارش شد [۱]. اهمیت اساسی این ترکیبات از سال ۱۹۶۷ با کشف دی‌بنزو-۱۸-کراون-۶ (شکل ۱-۱) توسط پدرسن^۳ مشخص گردید [۲]. مشاهده شد که این ترکیب و همولوگ‌های مشابه آن با فلزات قلیایی و قلیایی خاکی کمپلکس‌هایی را تشکیل می‌دهند که به طور غیر عادی پایدار هستند [۳و۴].

قبل از آن که پدرسن، تشکیل کمپلکس‌های پایدار بین پلی‌اترهای درشت حلقه و کاتیون‌هایی از فلزات قلیایی و قلیایی خاکی را گزارش کند، مشخص گردیده بود که تعدادی از پلی‌اترهای خطی مقادیر ناچیزی از فلز پتاسیم و همچنین آلیاژ سدیم پتاسیم را حل می‌کنند و محلول‌های ناپایدار آبی رنگی از الکترون‌های سولواته شده و کاتیون‌های سولواته شده تولید می‌کنند [۵].

¹ Luttringhaus

² DB18C6

³ Pedersen



شکل (۱-۱): ساختار ملکولی دی بنزو-۱۸-کراون-۶

پدرسن مشاهده کرد که دی بنزو-۱۸-کراون-۶، به خودی خود در متانول نامحلول است، ولی با افزودن نمک‌های سدیم به راحتی حل می‌شود. پدرسن به دنبال پژوهش‌های اولیه‌اش بیش از ۶۰ ترکیب از کراون اترهای مختلف را به منظور تعیین اندازه‌ی بهینه حلقه و بهترین آرایش ساختاری اتم‌های اکسیژن در درشت حلقه‌ها برای واکنش با تعداد زیادی از گونه‌های کاتیونی بررسی و گزارش نمود. با این بررسی‌ها مشخص گردید که ترکیباتی که دارای ۵ تا ۱۰ اتم اکسیژن بوده و هر اتم اکسیژن توسط یک پل دو کربنی از اتم مجاور جدا شده است، مؤثرترین عوامل کمپلکس کننده هستند. این مشاهدات منجر به سنتز بسیاری از اترها و آنالوگ‌های آن‌ها گردید [۶ و ۷]. اندکی بعد از کشف پدرسن، جین ماری لن^۱ در دانشگاه استرازابورگ موفق به طراحی مشابه‌های سه بعدی کراون اترها شد [۸]. پیش‌بینی می‌شد که یون فلزات می‌توانند به طور کامل درون ملکولی شبیه به کراون اترها قرار بگیرند. این ترکیبات را کریپتند^۲ نام گذاری کردند [۸]. لازم به توضیح است نام این ترکیبات از توانایی آن‌ها برای احاطه کردن کروی یا به دام انداختن یک کاتیون فلزی ناشی می‌شود؛ کلمه کریپت از ریشه یونانی کرایتوس به معنی مخفی نشأت می‌گیرد [۸].

اولین و مهم‌ترین عضو این سری ترکیبات کریپتند [۲.۲.۲]^۳ است که با نام تجاری کریپتوفیکس^۴ به فروش می‌رسد (شکل ۲-۱). نام آیوپاک این ترکیب ۴ و ۷ و ۱۳ و ۱۶ و ۲۱ و ۲۴-هگزاکسا-۱ و ۱۰-دی آزا-بی سیکلو [۸.۸.۸] هگزاکسان^۵ است؛ که اعداد نشانگر تعداد اتم‌های اکسیژن اتری در هر کدام از سه پل بین نیتروژن‌های آمینی می‌باشد. بنابراین نام متداول این ترکیب، یعنی کریپتند [۲.۲.۲] ترجیح داده می‌شود [۹]. از آنجایی که کریپتند [۲.۲.۲] دارای حلقه‌ای با اندازه مشابه با ۱۸-کراون-۶ است، این ملکول نسبت به یون پتاسیم بیشتر از

¹ Jean Marie Lehn

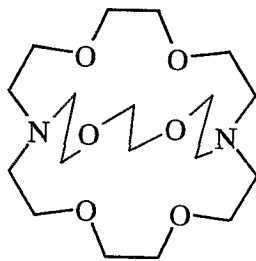
² Cryptand

³ C222

⁴ Kryptofix

⁵ 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane

سایر فلزات قلبایی گزینش پذیری نشان می‌دهد. اتصال یون پتاسیم به کریپتند [۲۰۲۰۲] در متانول 10^4 بار قوی‌تر از کراون اتر مشابه می‌باشد. این در حالی است که کریپتند [۲۰۲۰۱] برای یون سدیم گزینش پذیرتر است. نکته اساسی در بهبود غیر منتظره توانایی اتصال کریپتنداها به کاتیون‌های فلزی طبیعت سه بعدی حفره آنهاست [۸].



شکل (۲-۱): ساختار ملکولی کریپتند [۲۰۲۰۲]

پس از سنتز ترکیبات خطی و غیرخطی حاوی پیوندهای اتری متوالی، آن‌ها جایگاه مهمی را در علم شیمی به خود اختصاص داده‌اند. پلی اترهای درشت حلقه و آنالوگ‌های آن‌ها در سال‌های اخیر کاربردهای متنوعی پیدا کرده‌اند. محققین بسیاری تاکنون در این زمینه به فعالیت پرداخته و بسیاری از شیمی‌دانان نیز هم اکنون در حال تحقیق و مطالعه روی این ترکیبات هستند. عاملی که به این دسته از مواد تا این اندازه اهمیت بخشیده است و توجه بسیاری را به خود معطوف داشته، کاربردهای وسیع آن‌ها در زمینه‌های مختلف علوم است که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱۰]:

- I کاربرد به عنوان کاتالیست‌های انتقال فاز در انتقال یون‌ها از یک فاز به فاز دیگر.
- II استفاده در فرآیندهای جداسازی به عنوان عامل کمپلکس دهنده.
- III استفاده به عنوان گیرنده شبه حیاتی.
- IV کاربرد در کاتالیز کردن واکنش‌های شیمیایی.
- V کاربرد در تبدیل واکنش‌های شیمیایی به علائم الکتریکی.
- VI نقش سازنده در انتقال یون از غشاهای مصنوعی در مطالعات زیست‌شناسی.
- VII کاربرد در طراحی الکترودهای گزینش‌پذیر یونی و موارد گسترده دیگر که توسط محققین

مختلف گزارش شده است [۱۱-۱۳].